Das ätherische Öl der Meisterwurz.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

K. B. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

ACAD. LIBRARY BIBL.

vorgelegt von

Fritz Lange
aus Domslau, Kreis Breslau.

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Dezember 1910.

Erlangen.
K. B. Hof- und Universitätsbuchdruckerei von Junge & Sohn.
1910.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Universität Erlangen.

Referent: Herr Professor Dr. Paal.
Dekan: Herr Professor Dr. Noether.

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543502_0080

Das Meisterwurzöl ist das ätherische Öl aus den Rhizomen von Imperatoria ostruthium Linné (Peucedanum ostruthium Koch), einer Umbellifere, die auf Gebirgswiesen Mitteleuropas, im Thüringer Wald, Tirol u. s. w. vorkommt und in Gebirgsdörfern bisweilen kultiviert wird.

Früher bildete die Meisterwurz ein wichtiges Universalmittel, wie schon aus ihren Namen:

„Imperatoria, Kaiserwurz, Wohlstand"

zu schließen ist. Sie war das „remedium divinum Hoffmanni" und diente beim Volke als Zaubermittel, während sie bezw. ihr ätherisches Öl jetzt nur noch in der Likörindustrie und zum Aromatisieren von Kräuterkäse, sowie in der Veterinärmedizin Verwendung findet. Infolge ihrer früheren Beliebtheit als Arzneimittel ist die Droge wie auch ihr ätherisches Öl mehrfach einer Untersuchung unterworfen worden.

Die diesbezüglichen Literaturangaben reichen bis zum Jahre 1849 zurück. In diesem Jahre veröffentlichte Hirzel[1]) eine Arbeit, deren Ergebnisse, bedingt durch die damals zur Untersuchung ätherischer Öle zur Verfügung stehende mangelhafte Methodik, nur höchst unvollkommene waren und keine Aufklärung über die Zusammensetzung des Öles brachten.

---

[1]) Hirzel, Journal f. pr. Ch. 46 (1849), 292. — Pharm. Centralblatt (1849), 37.

Hirzel fand durch die Elementaranalyse des ursprünglichen Öles folgende Werte[1]):

	1.	2.
C	85,57	84,80
H	11,45	11,38
O	2,98	3,82.

Daraufhin gab er dem Öle die Formel $C_{40}H_{33}O$ (?).

Weiterhin zerlegte Hirzel das Öl in zwei Fraktionen, als deren Siedepunkte er 170°—180° und 200°—220° angibt.

Die Analyse des zweiten Destillationsproduktes lieferte ihm nachstehende Ergebnisse:

	1.	2.
C	81,43	81,74
H	11,32	11,27
O	7,25	6,99.

Hirzel berechnete daraus für diese, zwischen 200°—220° siedende Fraktion die Formel $C_{30}H_{26}O_2$ (?).

Die aufgestellten Formeln sind — abgesehen davon, daß sie betreffs des Wasserstoffgehaltes nicht mit den Analysen übereinstimmen — natürlich wertlos, da die analysierten Stoffe Gemenge waren.

Dann beschäftigte sich im Jahre 1854 Wagner, Nürnberg[2]), mit dem Meisterwurzöle. Dieser Autor spricht die Vermutung aus, daß der sauerstoffhaltige Anteil des Öles vielleicht der Aldehyd der Angelikasäure sei, eine Annahme, die durch meine Untersuchung nicht bestätigt werden konnte.

Weitere Angaben finden sich in Husemanns[3]) Handbuch der Arzneimittellehre, in welchem — ohne

[1]) Liebigs Annalen, Bd. 72 (1849), 313—315.

[2]) Wagner, Journal f. pr. Ch. 62 (1854), 280.

[3]) Husemann, Handb. d. Arzneimittellehre (1883).

Quellenangabe — behauptet wird, das Öl bestehe aus dem Gemenge eines Camphens und sauerstoffhaltiger Öle.

Ferner finden sich bei Hoffmann und Gildemeister[1]), ätherische Öle, 1899 unter dem Artikel „Meisterwurzöl" folgende Ausführungen:

„Aus der trockenen Wurzel von Peucedanum ostruthium Koch (Imperatoria ostruthium L.) werden bei der Destillation 0,2 % – 0,8 % Öl erhalten. Es hat einen stark an Angelikaöl erinnernden Geruch und beißend aromatischen Geschmack, das spezifische Gewicht 0,877[2]) und siedet von 170°—190°. Über die Zusammensetzung des Öles haben die bisherigen Untersuchungen keine Aufklärung zu bringen vermocht."

Schließlich hat H. Haensel[3]) 1903 sich mit Untersuchungen des Öles beschäftigt. Bei der Wasserdampfdestillation des Rhizoms gelangte er zu einer Höchstausbeute von 1,4 % eines goldgelben, zu 95 % zwischen 167°–183° überdestillierenden Öles, das in den üblichen Mitteln löslich war und einen bitterlich gewürzhaften Geschmack besaß. Haensel gibt noch folgende physikalische Konstanten an:

$$d_{20} = 0{,}8766 \text{ und}$$
$$[\alpha]_D = +66{,}05°.$$

Da die Ergebnisse der ersten Untersuchungen überhaupt keine positiven Resultate lieferten, die späteren Mitteilungen aber nur Daten bringen über spezifisches Gewicht, optisches Verhalten, Farbe, Geruch und Geschmack des Meisterwurzöles, so schien es lohnend, unter Benützung der neuerdings für die Charakteri-

---

[1]) Hoffmann u. Gildemeister, äth. Öle, Berlin 1899, 756.

[2]) Schimmel u. Co., Berichte, Okt. 1887, 35.

[3]) H. Haensel, chem. Centralblatt 1903, Bd. I, 517.

sierung der Bestandteile ätherischer Öle gewonnenen Methodik eine Neubearbeitung des Öles vorzunehmen. Ich trat daher in eine solche auf Anregung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. H. Thoms ein und führte die Untersuchung im pharmazeutischen Institute der Universität Berlin durch.

Darstellung des ätherischen Öles.

Um für die Untersuchungen ein einwandfreies, reines Öl zur Verfügung zu haben, bezog ich von den Firmen W. Kathe und Caesar & Loretz, Halle, je 50 kg trockener, im Herbste in Tirol gegrabener Meisterwurzel von zweijährigen Pflanzen.

Die in ausgezeichneter Beschaffenheit gelieferten Rhizome wurden durch sorgfältiges Auslesen von Verunreinigungen befreit. Hierzu sei bemerkt, daß sich Beimengungen von Radix Gentianae, Rhizoma Bistortae oder Rhizoma Astrantiae majoris, die infolge des gleichen Standortes häufig unter den Meisterwurzeln angetroffen werden, nicht vorfanden.

Herr Privatdozent Dr. W. Lenz hatte die Güte, die Droge mikroskopisch zu untersuchen und die Identität mit echtem Rhizoma Imperatoriae festzustellen.

Die grob gemahlenen Rhizome wurden mit gespannten Wasserdämpfen behandelt und ergaben eine Ausbeute von 1 % eines goldgelben Öles, welches zur Rektifizierung nochmals der Wasserdampfdestillation unterworfen wurde. Die Hauptmenge des Destillates war farblos, während die später bezw. zuletzt übergehenden Anteile gelbe bis gelbgrüne Färbung zeigten.

Eigenschaften des Öles.

Das mittels Natriumsulfats getrocknete und filtrierte Öl war von gelber, ins Grünliche hinüberspielender Farbe, roch eigenartig aromatisch und hatte einen beißend gewürzhaften Geschmack.

Physikalische Konstanten:

$$d_{20} = 0{,}8627$$
$$\alpha_D^{20} = + 59{,}30^0$$
$$[\alpha]_D^{20} = + 68{,}73^0.$$

Die physikalischen Konstanten des nicht rektifizierten Öles waren:

$$d_{15} = 0{,}8659$$
$$\alpha_D^{14} = + 60{,}40^0$$
$$[\alpha]_D^{14} = + 69{,}75^0.$$

Prüfungen auf schwefel- und stickstoffhaltige Bestandteile lieferten negative Resultate.

Elementaranalyse.

1. 0,1510 g Substanz: 0,4802 g CO_2, 0,1599 g H_2O.
2. 0,1508 g Substanz: 0,4798 g CO_2, 0,1612 g H_2O.

Daraus ergeben sich folgende Prozentzahlen:

1. C 86,73 H 11,85 O 1,42.
2. C 86,77 H 11,95 O 1,28.

Der geringe Sauerstoffgehalt des Öles deutete von vornherein daraufhin, daß sauerstoffhaltige Körper, wie Alkohole, Aldehyde, Ester, Säuren u. s. w. nur in geringer Menge vorhanden sein konnten.

Mehrfach vorgenommene Methoxylbestimmungen ergaben nur geringe Fällungen von Jodsilber-Silbernitrat.

Gefunden wurden 0,528 % $O \cdot CH_3$ im Durchschnitt. Im Verlaufe der weiteren Untersuchung gelang es denn auch nicht, einen methoxylhaltigen Körper zu isolieren.

Säurezahl und Verseifungszahlen.

a) Säurezahl:

1. 2,080 g Öl, in säurefreiem Alkohol gelöst, verbrauchten 0,32 ccm $\frac{n}{10}$ Kalilauge zur Sättigung.

2. 2,272 g Öl verbrauchten 0,35 ccm $\frac{n}{10}$ Kalilauge.

Die ermittelte Säurezahl ist für 1 und 2 die gleiche, nämlich 0,8.

b) Verseifungszahl:

1. 0,033 g Öl wurden mit 10 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge eine Stunde lang in einem Kölbchen aus Kaliglas am Rückflußkühler auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt.

Zum Zurücktitrieren der nicht gebundenen Kalilauge wurden 8,7 ccm $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure verbraucht.

Demnach ist die Verseifungszahl 17,9.

2. 2,114 g Öl erforderten nach der Verseifung mit 10 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge 8,75 ccm $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure zum Zurücktitrieren.

Also ergibt sich als Verseifungszahl 16,6.

Die Verseifungszahl des Öles im Durchschnitt ist demnach 17,25.

c) Durch Subtraktion der Säurezahl von der Verseifungszahl ergibt sich als Esterzahl 16,45.

d) Esterzahl nach dem Acetylieren des Öles.

Etwa 5 g Öl wurden mit der gleichen Menge Essigsäureanhydrid und 0,5 g geschmolzenen Natriumacetats versetzt und zwei Stunden lang am Rückflußkühler in gelindem Sieden erhalten.

Das bis zur neutralen Reaktion mit Wasser gewaschene Acetylprodukt wurde sodann mit $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge verseift.

1. 2,18 g des acetylierten Öles brauchten zur Verseifung 3,5 ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge.

$$\frac{0{,}028 \cdot 3{,}5}{2{,}18} = 0{,}04495.$$

Die Verseifungszahl ist also 44,95.

2. 1,188 g brauchten 1,9 ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge.

$$\frac{0{,}028 \cdot 1{,}9}{1{,}188} = 0{,}04508.$$

Die Verseifungszahl ist demnach 45,08.

Im Durchschnitt ist die Verseifungszahl für das acetylierte Öl also 45,01.

1 g des acetylierten Öles entspricht

$$\left(1 - \frac{3{,}5}{2 \cdot 2{,}18} \cdot 0{,}042\right) \text{ g} = 0{,}9663 \text{ g}$$

des nicht acetylierten Öles, dessen Verseifungszahl 17,25 ist.

Es ist also die Esterzahl des acetylierten Öles:

$$45{,}01 - (17{,}25 \cdot 0{,}9663)$$
$$= 45{,}01 - 16{,}67 = 28{,}34.$$

Es müssen demnach unveresterte Alkohole bezw. Körper mit unveresterten Hydroxylgruppen neben veresterten im Meisterwurzöle vorhanden sein.

Ermittlung freier Säuren
(und freier Phenole).

Um die freien Säuren und etwaige freie Phenole zu isolieren, wurde das Öl nach Verdünnung mit säurefreiem Äther mit zweiprozentiger Kaliumhydroxydlösung mehrmals ausgeschüttelt. Da die alkalische Lösung noch Spuren suspendierten Öles enthielt, wurde sie mit Äther nachgewaschen, und der Waschäther zu der Ätherlösung des Öles zugegeben.

Die alkalische wässerige Lösung schüttelte ich nach vorherigem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure mit Äther aus und wusch die erhaltene säure- und eventuell phenolhaltige Ätherauschüttelung mit Wasser sorgfältig aus.

Zur Gewinnung der freien Säuren wurde dieselbe mit einer dreiprozentigen Natriumkarbonatlösung mehrmals ausgeschüttelt. Es folgte sodann das Ausäthern dieser vorher mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Karbonatlösung. Als Verdunstungsrückstand des gewaschenen und getrockneten Äthers blieb eine geringe Menge einer braun gefärbten, teilweise kristallinischen Masse zurück, die auf eisgekühlte Tonplättchen gestrichen und aus verdünntem Alkohol öfters umkristalisiert wurde.

Die perlmuttartig glänzenden Kristalle schmolzen bei 62°.

Da dieser Schmelzpunkt mit dem der Palmitinsäure übereinstimmte, die reinweißen Kristalle sich

überdies fettig anfühlten und die bekannte schuppige Form zeigten, mußte auf das Vorhandensein der genannten Säure geschlossen werden.

Tatsächlich ergab auch eine Mischung reiner Palmitinsäure mit der von mir isolierten Substanz keine Depression des Schmelzpunktes. Bestätigt wurde dieser Befund durch die Elementaranalyse:

0,1146 g Substanz: 0,3144 g CO_2, 0,1287 g H_2O.
$C_{16}H_{32}O_2$ (256,32). Ber. C 74,97 H 12,58.
Gef. C 74,82 H 12,56.

Die Anwesenheit freier Palmitinsäure im Öle ist somit nachgewiesen.

Die von den freien Säuren befreite, eventuell noch phenolhaltige Ätherschicht wurde, nach öfterem Nachwaschen mit Wasser, getrocknet und hinterließ beim Abdunsten einen geringen braunen, zähflüssigen, unangenehm riechenden Rückstand (0,5 g).

Eine mit Eisenchlorid angestellte Phenolreaktion versagte.

Ebensowenig konnte nach der Schotten-Baumannschen Methode eine Benzoylverbindung erhalten werden. Freie Phenole dürften demnach nicht oder nur in äußerst geringer Menge im Öle enthalten sein.

Behandlung des Öles mit Natriumbisulfitlösung.

Zum Nachweise des eventuellen Vorhandenseins eines Aldehyds wurden 550 g des Öles nach dem Verdünnen mit Äther mit 200 ccm Natriumbisulfitlösung andauernd kräftig geschüttelt und über eine Woche lang stehen gelassen. Es erfolgte indes keine kristallinische Ausscheidung einer Aldehyd-Bisulfitverbindung. Die ätherische Öllösung wurde sorgfältig mit Wasser

gewaschen, und das zuerst erhaltene Waschwasser zur Bisulfitlösung gegeben.

Die Bisulfitlösung schüttelte ich zur Befreiung von Ölspuren mit Äther aus, überschichtete sie nach Entfernung des ölhaltigen Waschäthers mit reinem Äther und setzte allmählich unter Umschütteln fünfprozentige Natronlauge bis zur Alkalität hinzu.

Die farblose Ätherschicht hinterließ, nach vorherigem Waschen und Trocknen über Natriumsulfat, einen minimalen, aromatisch riechenden Rückstand, dessen geringe Menge eine Weiterverarbeitung unmöglich machte.

Schwache, dem Rückstande zugesetzte Permanganatlösung wurde entfärbt.

Sollten Aldehyde oder Ketone im Meisterwurzöle enthalten sein, so sind sie jedenfalls in so minimaler Menge vorhanden, daß zu ihrer Feststellung ganz bedeutende Ölmengen in Arbeit genommen werden müßten.

Wagners Annahme des Vorhandenseins des Aldehyds der Angelikasäure konnte jedenfalls nicht erwiesen werden.

Ermittlung der veresterten Säuren nach der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge.

520 g Öl wurden nach voraufgegangener Behandlung mit zweiprozentiger Kalilauge bezw. Natriumbisulfitlösung und nach gutem Waschen mit Wasser mit 300 g fünfprozentiger alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade mehrere Stunden lang am Rückflußkühler kräftig im Sieden erhalten.

Nach erfolgter Verseifung wurde der Äthylalkohol bei etwa 90° nach Möglichkeit abdestilliert.

Infolge seines Terpengehaltes besaß das alkoholische Destillat einen angenehmen Geruch und wurde, wie später berichtet wird, besonders untersucht (S. 22).

Das verseifte Öl schüttelte ich nun mit Wasser aus und filtrierte die erhaltene wässerige alkalische Lösung nach dem Nachwaschen mit Äther bis zur Klarheit.

Die Einleitung eines Kohlensäurestromes — zur Ausfällung etwaiger phenolartiger Körper — bewirkte nur die Ausscheidung einer geringen Menge harzartiger Substanz, die sich nicht weiter verwerten ließ.

1. Mit Wasserdämpfen flüchtige Säuren.

Die klar filtrierte, wässerige alkalische Lösung wurde nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure (wobei eine weiß-gelbliche Trübung auftrat) mit Wasserdampf destilliert. Das zunächst milchig trübe, später klarer übergehende Destillat reagierte sauer und hatte einen sehr unangenehmen Geruch. Nach dem Aussalzen mit Kochsalz schüttelte ich das Destillat mit Äther aus und erhielt nach dem Abdunsten des vorher gewaschenen und getrockneten Äthers etwa 9 g einer bräunlichen, sauer reagierenden Flüssigkeit von unangenehm stechendem Geruche. Bei der Destillation gingen einige Tropfen zwischen 90°—150° über, während die Hauptmenge zwischen 150°—200° destillierte. Oberhalb 200° trat Zersetzung ein.

In den zwischen 90°—150° übergegangenen, mit Ammoniak neutralisierten Anteilen wurde durch die beim Zusatze von Eisenchloridlösung entstehende Rotfärbung Essigsäure angezeigt.

Silbernitrat erzeugte einen sich trotz völligen Lichtabschlusses sofort schwärzenden, gelatinösen Niederschlag.

Aus der außerordentlich starken Reduktionswirkung mußte auf Ameisensäure geschlossen werden, die verestert im Öle vorhanden ist oder sich bei der Verarbeitung des Öles gebildet haben kann.

Aus der Hauptmenge des farblosen, stark sauren Destillates wurden folgende Fraktionen herausgearbeitet:

I. Siedepunkt: 155°—160°.
(Stechender, schweißähnlicher Geruch.)

II. Siedepunkt: 168°—176°.
(Etwas milderer Geruch nach Baldriansäure und einem Fruchtäther.)

III. Siedepunkt: 176°—180°.
(Unangenehmer Geruch.)

IV. Siedepunkt: 180°—190°.
(Unangenehmer Geruch.)

Die Analyse der Fraktion I ergab Werte, die auf die Formel der Buttersäure zutreffen:

0,1376 g Substanz: 0,2736 g CO_2. 0,1133 g H_2O.

$C_4H_8O_2$ (88,08). Berechnet: C 54,49 H 9,17.
Gefunden: C 54,23 H 9,21.

Zur endgültigen Identifizierung wurde aus der Fraktion I nach der Neutralisation mittels Ammoniakflüssigkeit das Silbersalz unter Lichtabschluß dargestellt. Das gefällte, reinweiße Salz saugte ich schnell ab und trocknete es nach vorherigem Waschen mit etwas Äther und Wasser im Exsikkator. Es bildete tafelförmige, glänzende Kristalle.

Bei der Analyse lieferten 0,1061 g Silbersalz 0,0585 g Ag.

$C_4H_7O_2$ Ag. (194,67).
Berechnet: 55,28% Ag.
Gefunden: 55,14% Ag.

Zur Entscheidung der Frage, welche Form der Buttersäure hier vorliegt, wurde der Rest der Fraktion I mit Calciumkarbonat gekocht (nach der Angabe von Markownikoff[1]). Aus dem Filtrate kristallisierte ein Calciumbutyrat aus, dessen kaltgesättigte Lösung sich beim Erhitzen nicht trübte.

Aus der kaltgesättigten Lösung schieden sich nach längerem Stehenlassen vierseitige Prismen aus, die 5 Moleküle Kristallwasser enthielten. Kristallisiert man dagegen aus heißer, über 80° erhitzter Lösung um, so enthalten die sich bildenden nadelförmigen Calciumbutyratkristalle nur 1 Molekül Kristallwasser.

Die Kristalle verwitterten bei der Aufbewahrung im Exsikkator ziemlich schnell.

Analyse:

0,1818 g wasserfreies Salz: 0,1098 g $CaSO_4$.

$(C_4H_7O_2)_2Ca$ (214,27).

Berechnet: 18,72% Ca.

Gefunden: 17,79% Ca.

Die vorliegende Säure ist also Buttersäure und zwar nach den Eigenschaften ihres Calciumsalzes Isobuttersäure.

Die Elementaranalyse der Fraktion II der Säuren ergab:

0,1352 g Substanz: 0,2850 g CO_2, 0,1162 g H_2O.

$C_5H_{10}O_2$ (102,10).

Berechnet: C 58,76 H 9,89.

Gefunden: C 57,49 H 9,61.

Die Werte entsprechen annähernd denen der Baldriansäure.

[1]) Markownikoff, Ann. 138, 369.

Ähnliche Ergebnisse lieferte die Analyse der Fraktion IV der Säuren.

1. 0,2027 g Substanz: 0,4362 g CO_2, 0,1874 g H_2O.
2. 0,2213 g Substanz: 0,4802 g CO_2, 0,1873 g H_2O.

$C_5H_{10}O_2$ (102,10).

Berechnet: C 58,76 H 9,89.
Gefunden: 1. C 58,69 H 10,34.
2. C 59,18 H 9,47.

Diese endgültige Identifizierung der in den vorliegenden Fraktionen hauptsächlich enthaltenen Säure konnte nach mehrfachen vergeblichen Versuchen (Siedepunktsbestimmung, spezifisches Gewicht, fraktionierte Sättigung mit kohlensaurem Silber) erst durch Darstellung des Säureamids erfolgen.

Hierbei verfuhr ich nach der Methode von A. W. v. Hofmann[1]), indem ich zunächst das Ammoniumsalz des Fettsäuregemisches der Fraktion II durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas unter Eiskühlung herstellte.

Das so erhaltene Salz wurde im Exsikkator — und zwar wegen der leichten Flüchtigkeit ohne Anwendung des Vakuums — auf Ton getrocknet.

Nach sechsstündigem Erhitzen des trockenen Ammoniumsalzes unter Druck bei einer Temperatur von etwa 230° befand sich im Bombenrohre eine braune, mit Kristallen durchsetzte Flüssigkeit, aus der sich beim längeren Stehenlassen in der Kälte noch größere, nadelförmige Kristalle ausschieden, welche durch Aufstreichen auf Ton von den anhaftenden Verunreinigungen möglichst befreit und durch Umkristallisieren aus heißem Essigäther und Benzin ge-

[1]) A. W. v. Hofmann, Berichte 15,, 980.

reinigt wurden. Die so erhaltenen weißen Kristalle schmolzen bei 128°—130°.

Für das Isovaleramid wird der Schmelzpunkt 127°—129° in der Literatur angegeben.

Zur vergleichenden Schmelzpunktsbestimmung wurde daher das Amid aus Isovaleriansäureanhydrid hergestellt, welches bei 128°—129° schmolz. Eine Mischung meiner Substanz mit diesem Amide zeigte keine Depression des Schmelzpunktes.

Analysen:

0,1400 g Substanz: 0,3026 g CO_2, 0,1362 g H_2O.
0,1486 g Substanz: 17,84 ccm N (13°, 751,7 mm).
$C_5H_{11}NO$ (101,11).

Berechnet: C 59,34 H 10,98 N 13,84.
Gefunden: C 58,95 H 10,88 N 14,16.

Somit ist das Vorhandensein von Isovaleriansäure festgestellt.

Aus den Fraktionen III und IV wurden ebenfalls die Säureamide dargestellt, die sich als identisch mit dem aus Fraktion II gewonnenen Isovaleramide erwiesen.

Ihre Herstellung ließ sich nach vereinfachtem Verfahren in der Weise bewirken, daß das flüssige Säuregemisch selbst mit überschüssigem Ammoniumkarbonat 5 Stunden lang im Einschlußrohre auf 230° erhitzt wurde.

Nach beendeter Umsetzung fand sich der größte Teil des gebildeten Amids in spießigen, schieferartig geschichteten Kristallen an der Wandung des Rohres vor, während kleinere Mengen noch durch Extraktion mit Essigester gewonnen werden konnten.

Diese letztere Darstellung der Säureamide ist der von A. W. v. Hofmann angegebenen Methode vorzuziehen.

Durch starke Abkühlung mittels fester Kohlensäure und flüssiger Luft konnte aus den Säurefraktionen III und IV, hauptsächlich aus letzterer, die Abscheidung reinweißer, scharfkantiger Kristalle bewirkt werden, welche durch Aufstreichen der gesamten erstarrten Substanz auf stark gekühlte Tonplättchen von den übrigen, sich sofort wieder verflüssigenden Anteilen isoliert wurden. Durch Umkristallisieren aus Petroläther erhielt ich spröde, glasglänzende Kristalle in Rhomben- und Nadelform, deren Schmelzpunkt bei 69° lag.

Die Kristalle waren wasserlöslich (in kaltem Wasser langsam) und rotierten lebhaft beim Aufwerfen auf die Oberfläche des Wassers. Die Lösung zeigte stark saure Reaktion.

Eine Spur der Säure, in einen Tropfen verdünnter Natriumkarbonatlösung gebracht, löste sich schnell unter Kohlensäureentwicklung.

Kaliumpermanganatlösung wurde in der Kälte entfärbt, ebenso Bromwasser.

Es lag also offenbar eine ungesättigte Säure vor.

Bei längerem Aufbewahren verflüchtigten sich die Kristalle.

Mischungen der Säure mit Tiglinsäure (Schmelzpunkt 65°) und Krotonsäure (Schmelzpunkt 72°) zeigten starke Schmelzpunktsdepression.

Da mir für eine Elementaranalyse nicht genügend Substanz zur Verfügung stand, dem Schmelzpunkte und dem sonstigen Verhalten nach aber die β. β-Dimethylakrylsäure = Isopropylidenessigsäure

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C : CH \cdot COOH$$

in Betracht kam, stellte ich nach der Vorschrift von Massot[1]) aus Malonsäure, Aceton und Essigsäureanchydrid β, β-Dimethylakrylsäure dar. Sie besitzt den Schmelzpunkt 69°.

Miller[2]) gibt 69,5°—70° als Schmelzpunkt an.

Da das Gemisch meiner Substanz mit der synthetisch dargestellten Säure keine Schmelzpunktsdepression ergab, so kann das Vorhandensein der

β, β-Dimethylakrylsäure

als erwiesen betrachtet werden.

Die Frage aber, ob diese Säure bereits im ursprünglichen Öle vorhanden gewesen oder vielleicht erst bei Herstellung der Fraktionen entstanden ist, möchte ich offen lassen.

So entsteht die β, β-Dimethylakrylsäure nach Richter[3]) z. B. durch Destillation aus β-Oxyisovaleriansäure.

Da aber bei einem Vorversuch — Verseifung der höher siedenden Anteile des Meisterwurzöles mit alkoholischer Kalilauge zur Gewinnung der veresterten Säuren — aus der geringen Menge des erhaltenen flüssigen Säuregemisches, welches nicht erst durch Destillation gereinigt worden war, mittels starker Abkühlung Kristalle vom Schmelzpunkte 68,5° erhalten wurden, so ist mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß die β, β-Dimethylakrylsäure schon im ursprünglichen Öle enthalten ist.

---

[1]) Massot, Berichte 27_2 (1894), 1225.

[2]) Miller, Ann. d. Ch. 200, 264.

[3]) Richter, organ. Chemie I, 279.

2. Nicht flüchtige Säuren.

Der Inhalt des Destillationskolbens, der etwaige mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säuren in schwefelsaurer wässeriger Lösung enthalten konnte, wurde nach dem Filtrieren mit Kochsalz ausgesalzen und mit Äther ausgeschüttelt.

Beim Abdunsten der mit Wasser gewaschenen und über Natriumsulfat getrockneten Ätherausschüttelung hinterblieb ein minimaler, bräunlicher Rückstand von unangenehmem Geruche. Mit Rücksicht auf die zu geringe Menge ließ sich eine Charakterisierung der Substanz nicht ermöglichen.

Bearbeitung der Terpene, die nach dem Verseifen des Öles aus dem alkoholischen Destillate gewonnen wurden.

Da ich beim Abdestillieren des Äthylalkohols von dem mit alkoholischer Kalilauge verseiften Öle ein terpenhaltiges alkoholisches Destillat erhalten hatte, wurde dieses zunächst weiter verarbeitet.

Durch reichliches Verdünnen mit Wasser in einem großen Scheidetrichter und Aussalzen mit Kochsalz ließen sich etwa 15 g eines farblosen, leicht beweglichen, angenehm riechenden Öles abscheiden.

Analyse:

0,1382 g Substanz: 0,4387 g CO_2, 0,1466 g H_2O.

$C_{10}H_{16}$ (136,16).

Berechnet: C 88,13 H 11,87.

Gefunden: C 86,57 H 11,87.

Zur Beseitigung des geringen Sauerstoffgehaltes wurde das Terpengemisch im Vakuum mehrmals über metallischem Natrium destilliert. Eine völlig sauerstofffreie Verbindung konnte jedoch nicht erzielt werden.

Dieses fast sauerstofffreie Gemisch unterwarf ich der fraktionierten Destillation und erhielt dabei die folgenden Fraktionen:

Fraktion A.	Fraktion B.
Siedepunkt: 154°—159°	160°—165°
Farbe: Wasserhell	Wasserhell
Geruch: Zitronenartig, zugleich nach Kienöl.	Zitronenartig, dabei süßlich
$d_{18} = 0{,}8394$	$d_{18} = 0{,}8469$
$\alpha_D^{12} = + 49{,}59^0$	$\alpha_D^{10} = + 57{,}60^0$
$[\alpha]_D^{12} = + 59{,}08^0$	$[\alpha]_D^{10} = + 68{,}01^0$.

Analysen:

A. 0,1759 g Substanz: 0,5665 g CO_2, 0,1857 g H_2O.
B. 0,1787 g Substanz: 0,5760 g CO_2, 0,1900 g H_2O.

$C_{10}H_{16}$ (136,16).

Berechnet:	C 88,13	H 11,87.
Gefunden: A.	C 87,83	H 11,81.
B.	C 87,91	H 11,89.

Derivate aus der Fraktion A.

Behandlung mit Chlorwasserstoff.

Die Einleitung trockenen Salzsäuregases in die durch ein Kältegemisch gut gekühlte Fraktion A rief eine zuerst weinrote, späterhin braunschwarze Färbung hervor, ohne daß sich ein kristallinisches Produkt bildete. Auch nach mehrtägigem Stehen trat keine kristallinische Ausscheidung ein. Nach dem Eingießen in Eiswasser schied sich nach längerem Stehen eine geringe Menge von Kristallen aus, welche durch Aufstreichen auf eine gekühlte Tonplatte und durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt wurden und den Schmelzpunkt 50° besaßen.

Aus diesem Schmelzpunkte konnte gefolgert werden, daß das Dichlorhydrat des Dipentens vorlag:

$$C_{10}H_{16} \cdot 2HCl.$$

Zur Bestätigung meiner Vermutung vermischte ich Dipentendichlorhydrat mit meiner Substanz. Da keine Schmelzpunktsdepression eintrat, konnten die beiden Produkte als identisch angesehen werden.

Das aus der Fraktion A erhaltene Dichlorhydrat erwies sich, wie das des Dipentens, als optisch inaktiv.

Verhalten gegenüber Brom.

Die Fraktion A absorbierte Brom, jedoch blieb das Anlagerungsprodukt zähflüssig. Die Bromierung geschah nach der Vorschrift von Wallach[1]). Eine Brombestimmung nach Carius ließ sich wegen Substanzmangels nicht ermöglichen.

Darstellung des Nitrosochlorids.

In das durch eine Kältemischung gut abgekühlte Gemisch von 1 ccm der Fraktion A, 1,5 ccm Amylnitrit und 2,5 ccm Eisessig wurde nach den Angaben von Wallach[2]) eine Lösung von 1 ccm 38prozentiger Salzsäure in 1 ccm Eisessig allmählich tropfenweise und unter Umschütteln eingetragen. Nach etwa 15 Minuten erfolgte die Ausscheidung feiner Kristallnadeln, deren weitere Bildung durch Zusatz von 1 ccm eisgekühltem Alkohol befördert wurde.

Nachstehende Additionsgleichung veranschaulicht die Anlagerung des bei dieser Reaktion entstehenden Nitrosylchlorides an das Terpen:

$$C_{10}H_{16} + NOCl = C_{10}H_{16}\begin{matrix}NO\\Cl.\end{matrix}$$

[1]) Wallach, Ann. 217, pag. 279.
[2]) Wallach, Ann. 245, pag. 251.

Der Kristallbrei des rohen Nitrosochlorides wurde abgesaugt und mit eiskaltem Methylalkohol nachgewaschen. Das erhaltene reinweiße Salz schmolz nach dem Trocknen im Exsikkator unscharf bei 100°.

Da die Nitrosochloride der Terpene leicht zersetzlich und infolge ihrer sehr nahe beieinander liegenden Schmelzpunkte nicht mit Sicherheit zu bestimmen sind, wurde aus dem ungereinigten Präparate sofort das sich zur Identifizierung gut eignende Nitrolbenzylamin nach Wallach[1]) dargestellt.

Darstellung des Nitrolbenzylamins.

Durch Eintragen von 0,1 g des erhaltenen Nitrosochlorids in eine im Wasserbade erwärmte Lösung von 0,15 g Benzylamin in 0,5 ccm absoluten Alkohols erhielt ich eine klare Flüssigkeit, aus der sich nach vorsichtigem tropfenweisen Wasserzusatz weiße Kristalle ausschieden. Nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol zeigten die glänzenden, flache Nadeln bildenden Kristalle den Schmelzpunkt 122°—123°.

Der sich bei der Bildung des Nitrolbenzylamins abspielende Vorgang vollzieht sich nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_{16}{<}^{NO}_{Cl} + C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$$

$$= C_{10}H_{16}{<}^{NO}_{NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5} + HCl.$$

Durch seinen Schmelzpunkt charakterisierte sich dies Nitrolbenzylamin als

Pinennitrolbenzylamin.

Die Bestätigung dieses Befundes wurde dadurch erbracht, daß beim Mischen des erhaltenen Produktes

[1]) Wallach, Ann. 252, pag. 121.

mit einem aus Pinennitrosochlorid dargestellten Amin keine Schmelzpunktsdepression eintrat.

Das Amin war optisch inaktiv.

Derivate aus der Fraktion B.

Verhalten gegen Chlorwasserstoff.

Die Einleitung trockenen Chlorwasserstoffgases in die mit der gleichen Menge absoluten Äthers verdünnte Fraktion B wurde unter ständiger guter Abkühlung durch eine Kältemischung so ausgeführt, daß das Gaseinleitungsrohr über der Flüssigkeitsmenge einmündete, und die Sättigung durch Umschütteln des Kölbchens erzielt ward. Auf diese Weise kann die Bildung störender Nebenprodukte nach Möglichkeit vermieden werden.

Beim langsamen Verdunsten des Äthers im Eisschranke schied sich in geringer Menge ein kristallinischer Körper aus, der nach dem Umkristallisieren durch seinen Schmelzpunkt von 50° und durch Mischen mit reinem Dipentendichlorhydrat als solches identifiziert wurde.

Nachweis von Phellandren.

5 ccm der Fraktion B unterschichtete ich nach vorherigem Verdünnen mittels 10 ccm Petroläther mit 10 ccm einer konzentrierten Natriumnitritlösung. Beim vorsichtigen Zusatze von Eisessig entstand eine voluminöse, bis zur Gallerte erstarrende Ausscheidung, welche an der Pumpe sofort abgesaugt und mit kaltem Wasser sowie mit eisgekühltem Methylalkohol gewaschen wurde.

Die erhaltenen zarten Kristallnadeln löste ich nach der von Bertram und Walbaum[1]) empfohlenen Methode in Essigester und fällte alsbald mit 60pro-

[1]) Bertram u. Walbaum, Arch. d. Ph. 231, 296.

zentigem Alkohol aus. Die Nitritkristalle schieden sich gleich beim ersten Umkristallisieren ganz weiß ab, während bei der üblichen Reinigungsmethode — durch Fällen mittels Petroläthers aus Chloroformlösung — häufig die verunreinigenden Substanzen mit niedergeschlagen werden bezw. völliges Verschmieren der Substanz eintritt, wie ich später öfters beobachten konnte.

Der Schmelzpunkt des Nitrits lag bei 103°—104°.

Analyse:

0,1070 g Nitrit: 12,75 ccm N.

($t = 14°$, $b = 732$ mm).

$(C_{10}H_{16}N_2O_3)_2 = 212{,}18 \cdot 2$.

Berechnet: N 13,21.

Gefunden: N 13,65.

Das Nitrit zeigte Linksdrehung.

Nach dem Ergebnis der Analyse und durch die Tatsache, daß beim Vermischen der Substanz mit einem aus phellandrenhaltigem Eukalyptusöl hergestellten reinen Phellandrennitrit keine Depression des Schmelzpunktes eintrat, erweist sich das Nitrit als das des Phellandrens.

Die Fraktion B besteht also teilweise aus Phellandren, und zwar ist, wie die Linksdrehung des gefundenen Nitrites beweist[1]), das Phellandren als Rechtsphellandren darin enthalten.

Beim Abdestillieren des Alkohols — nach beendeter Verseifung des Öles mit alkoholischer Kalilauge — war also ein Terpengemisch übergegangen, in welchem

Pinen, Dipenten und Phellandren

nachgewiesen werden konnten.

[1]) Wallach, Ann. 239, pag. 43.

Daß die genannten Terpene noch in größerer Menge sich im Destillationsrückstande befinden würden, war sehr wahrscheinlich. Die weitere Untersuchung des Rückstandes bestätigte diese Vermutung.

Weitere Bearbeitung des von freien und veresterten Säuren befreiten Öles.

Das nach der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge zurückgebliebene Öl betrug etwa 80% der Gesamtmenge. Es wurde nach vorherigem sorgfältigen Waschen mit Wasser längere Zeit über frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet.

Das Öl besaß bräunliche Farbe und noch immer kräftig gewürzhaften Geruch.

Es wurde zunächst einer wiederholten fraktionierten Destillation bei vermindertem Drucke unterworfen und dabei in folgende Fraktionen zerlegt:

Siedepunkt:	Druck:	Farbe:	
60°— 70°	14 mm	farblos	ca. 90%
70°—100°	13 mm	„	
100°—130°	13 mm	gelbgrünlich	ca. 10%
130°—150°	13 mm	grün-blau	
150°—170°	18 mm	blau	

Im Kolben verblieb ein zähflüssiger, später erhärtender brauner Rückstand.

Da keine einheitlichen Siedepunkte erreicht werden konnten, destillierte ich, um zunächst die terpenhaltigen Anteile untersuchen zu können, das Öl bis 190° bei gewöhnlichem Drucke und zerlegte dieses, die Hauptmenge ergebende Destillat schließlich in folgende Fraktionen:

Siedepunkt:	Geruch:	Menge ca.:
I. 160°—166°	nach Kienöl, zugleich angenehm nach Zitronen	20%
II. 166°—172°	zitronenartig, dabei süßlich	35%
III. 172°—174°		25%
IV. 175°—180°		10%

Die physikalischen Konstanten der vorerwähnten, unter 190° siedenden Fraktionen sowie die Ergebnisse der Elementaranalysen lieferten nachstehende Werte:

Fraktion I.

Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck: 160°—166°.
Farbe: Wasserhell. — $d_{14} = 0{,}8500$.
$\alpha_D^{14} = +33{,}73°$. $[\alpha]_D^{14} = +39{,}69°$.

Analyse:

0,2122 g Substanz: 0,6790 g CO_2, 0,2216 g H_2O.
$C_{10}H_{16}$ (136,16).
Berechnet: C 88,18 H 11,87.
Gefunden: C 87,27 H 11,68.

Fraktion II.

Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck: 166°—172°.
Farbe: Wasserhell. — $d_{14} = 0{,}8510$.
$\alpha_D^{14} = +49{,}25°$. $[\alpha]_D^{14} = +57{,}87°$.

Analyse:

0,1761 g Substanz: 0,5648 g CO_2, 0,1846 g H_2O.
$C_{10}H_{16}$ (136,16).
Berechnet: C 88,13 H 11,87.
Gefunden: C 87,47 H 11,73.

Fraktion III.

Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck: 172°—174°.
Farbe: Wasserhell. — $d_{14} = 0{,}8510$.
$\alpha_D^{14} = +58{,}97°$. $[\alpha]_D^{14} = +69{,}30°$.

Analyse:

0,1430 g Substanz: 0,4587 g CO_2, 0,1496 g H_2O.

$C_{10}H_{16}$ (136,16).

Berechnet: C 88,13 H 11,87.

Gefunden: C 87,48 H 11,69.

Fraktion IV.

Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck: 175°—180°.

Farbe: Wasserhell, — $d_{14} = 0{,}8518$.

$\alpha_D^{15} = +62{,}55°$. $[\alpha]_D^{15} = +73{,}43°$.

Analyse:

0,2292 g Substanz: 0,7384 g CO_2, 0,2352 g H_2O.

$C_{10}H_{16}$ (136,16).

Berechnet: C 88,13 H 11,87.

Gefunden: C 87,86 H 11,48.

Wie aus den Analysen der einzelnen Fraktionen hervorgeht, ist die prozentische Zusammensetzung derselben ziemlich konstant bei einem recht geringen Sauerstoffgehalt.

Auffällig jedoch ist die mit dem Steigen des Siedepunktes stark zunehmende Rechtsdrehung.

Es dürfte die Annahme berechtigt sein, daß in den niedriger siedenden Fraktionen ein linksdrehendes Terpen enthalten ist, dessen Verschwinden bezw. Geringerwerden die Rechtsdrehung der folgenden, höher siedenden Fraktionen ansteigen läßt.

Derivate der Fraktion I.

Einwirkung von Chlorwasserstoffgas.

Bei der Behandlung der terpenhaltigen Fraktion I mit trocknem Salzsäuregas wurde ein kristallinisches Produkt erhalten, das sich als Dipentendichlorhydrat vom Schmelzpunkte 50°—51° erwies.

Analyse:

Eine Chlorbestimmung nach Carius ergab folgendes Resultat:

0,1020 g Substanz: 0,1363 g AgCl.

$C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$ (209,08).

Berechnet: Cl 33,91.

Gefunden: Cl 33,04.

Verhalten gegen Brom.

Nach der Vorschrift von Wallach[1]) fügte ich zu einer Mischung von 1 Volumen der Fraktion I mit je 4 Volum. Äther und Alkohol 0,7 Volumina Brom unter Vermeidung zu starker Erwärmung tropfenweise hinzu. Die Flüssigkeit wurde sodann in einer Kristallisierschale der Verdunstung überlassen. Schon nach kurzer Zeit begann die Ausscheidung von Kristallen. Nach zweistündigem Stehenlassen wurde der entstandene Kristallbrei abgesaugt, mit etwas eiskaltem Alkohol von den anhaftenden öligen Verunreinigungen befreit und schließlich auf eine Tonplatte gestrichen. Nach dem Reinigen durch Umkristallisieren aus heißem Methylalkohol unter Zusatz von ganz wenig Essigester lag der Schmelzpunkt der gut ausgebildeten, glasglänzenden Kristalle bei 104°—105°.

Analyse:

Eine nach Carius ausgeführte Brombestimmung ergab folgende Werte:

0,1461 g Substanz: 0, 2390 g AgBr.

$C_{10}H_{16} \cdot Br_4$ (456,00).

Berechnet: Br 70,14.

Gefunden: Br 69,69.

[1]) Wallach, Ann. 227, pag. 279.

Aus der Analyse geht hervor, daß sich 4 Atome Brom an 1 Molekül des Terpens angelagert haben. Es liegt also ein Tetrabromid von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16} \cdot Br_4$ vor. Nach dem Schmelzpunkte des Tetrabromids ist das betreffende Terpen als Limonen anzusprechen.

Das Limonentetrabromid war rechtsdrehend.

Verhalten gegen Nitrosylchlorid.

Nach dem schon bei der Darstellung des Pinennitrosochlorids (in Fraktion A) angegebenen Verfahren erhielt ich eine Rohausbeute von ca. 10% Nitrosochlorid. Der Schmelzpunkt der blendendweißen, nadelförmigen und ziemlich unbeständigen Kristalle lag, nach mehrmaligem Umkristallisieren aus heißem Methylalkohol, zwischen 102°—103°.

Analyse:

Eine Chlorbestimmung nach Carius ergab folgendes Resultat:

0,1540 g Substanz: 0,1093 g AgCl.
$C_{10}H_{16}NOCl$ (201,62).
Berechnet: Cl 17,58.
Gefunden: Cl 17,54.

Darstellung des Nitrolbenzylamins.

Aus dem Nitrosochloride wurde nach dem bei der Fraktion A schon angewandten Verfahren das Nitrolbenzylamin hergestellt. Nach dem Umkristallisieren schmolz das Amin bei 92° – 93°. Die Kristalle bildeten harte, keine scharfen Kristallflächen zeigenden Nadeln.

Das Präparat zeigte Rechtsdrehung. Es liegt also das Nitrolbenzylamin des Rechtslimonens vor.

Bei der Darstellung der Nitrosochloride des Li-

monens entsteht nach Wallach[1]) stets ein Gemenge von zwei Isomeren, der α- und β-Verbindung, die sich durch ihre physikalischen Eigenschaften wesentlich voneinander unterscheiden.

Beide Isomeren werden mit Basen zu Nitrolaminen umgesetzt. Dabei ergab sich die auffallende Tatsache, daß das α-Nitrosochlorid und das β-Nitrosochlorid zu genau denselben Verbindungen führen[2]).

Da die α-Verbindung des Limonennitrosochlorides spröde, glasglänzende, leicht lösliche und leicht zersetzliche Kristalle bildet, während die übrigens höchstens 20% des Gemenges betragende β-Verbindung in zarten, wolligen Nadeln kristallisiert, so liegt der Schluß nahe, daß in meinem Falle die α-Verbindung vorliegt, eine Annahme, die noch durch den bei 92°—93° liegenden Schmelzpunkt des erhaltenen Nitrolbenzylamins bestätigt wird. Dieser Schmelzpunkt ist nach Wallach[3]) dem α-Limonennitrolbenzylamin eigen:

Analyse:
0,1270 g Substanz: 10,75 ccm N.
(t = 12°. b = 765 mm).
$C_{17}H_{24}N_2O$ (272,26).
Berechnet: N 10,29.
Gefunden: N 10,21.

Bearbeitung der Fraktionen II—IV.

Bei der in derselben Weise wie bei der Fraktion I ausgeführten Untersuchung der übrigen unter 190° siedenden Fraktionen erhielt ich die Derivate der

[1]) Wallach, Ann. 252, pag. 109.
[2]) Wallach, Ann. 252, pag. 113.
[3]) Wallach, Ann. 252, pag. 121.

schon gefundenen Terpene in mehr oder minder großer Ausbeute.

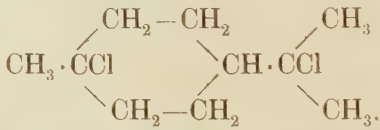
Die beste Ausbeute an Limonentetrabromid bezw. Limonennitrosochlorid (25 %) lieferte die Fraktion III.

Das in allen Fraktionen erhaltene Dichlorhydrat kann sowohl aus Dipenten, einem der wichtigsten natürlich vorkommenden Terpene, entstanden sein als auch aus Limonen, der optisch aktiven Modifikation des Dipentens, da diese beiden Para-Menthadiëne identische Additionsprodukte mit 2 Molekülen Chlorwasserstoff bilden.

Auch aus Pinen, das zu den labilsten Terpenen gehört und z. B. schon durch geringe Anteile freier Säuren bei höherer Temperatur verändert wird, können Dipenten wie auch polymere Terpene entstehen.

Cineol (Eukalyptol), welches mit Salzsäuregas ebenfalls das bei 50° schmelzende Dipentendihydrochlorid bildet, kommt hierbei nicht in Betracht, da durch verschiedene einschlägige Versuche seine Abwesenheit erwiesen worden war.

Die jetzt für das Dipentendichlorhydrat allgemein aufgestellte Konstitutionsformel ist:



Das zur Parareihe der Menthadiëne gehörige Phellandren konnte — und zwar in seiner Rechtsform — nach der üblichen Methode in sämtlichen unter 190° siedenden Fraktionen nachgewiesen werden, gleichgültig, ob dieselben bei vermindertem oder gewöhnlichem Druck bezw. auch über metallischem Natrium destilliert worden waren.

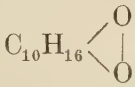
Das Phellandrennitrit besitzt die Formel

$$(C_{10}H_{16}N_2O_3)_2,$$

also die doppelte Molekulargröße des Terpinennitrits.

Erwähnt sei noch die starke Bleichwirkung, welche sich an den Verschlußkorken der zur Aufbewahrung der Terpene dienenden Gefäße beobachten ließ.

Es dürfte diese Erscheinung wohl auf die Autoxydation des in den Fraktionen enthaltenen Pinens zurückzuführen sein. Die neueren Untersuchungen von Engler[1]) über dieses von Schönbein entdeckte Phänomen haben als wahrscheinlich ergeben, daß der „aktivierte“ Sauerstoff chemisch gebunden ist und zwar, daß sich zunächst eine superoxydartige Verbindung



durch Anlagerung eines Moleküls O an die doppelte Bindung des Pinens bildet.

Bearbeitung der über 190° siedenden Anteile des Öles.

Die Destillation der höher siedenden Anteile des Öles mußte im Vakuum vorgenommen werden.

Bei 5 mm Druck (b = 759 mm) erhielt ich ein zwischen 55°—140° übergehendes gelbliches Destillat, das kaum $^1/_{12}$ der gesamten Ölmenge betrug.

Zwischen 140°—150° begann anscheinend eine Zersetzung; dabei gingen noch einige Tropfen eines blaugrünen Öles über, welche dem Gesamtdestillate eine grünliche Färbung gaben.

Im Kolben verblieb ein brauner, verharzter Rückstand.

[1]) Engler u. Wild, Berichte 30, 1669 (1897).

Der Geruch des Destillates war eigenartig aromatisch, etwas brenzlich.

Zur Feststellung des Sauerstoffgehaltes wurde eine Analyse des Gesamtdestillates ausgeführt, welche folgende Werte ergab:

0,2727 g Substanz: 0,8350 g CO_2, 0,2797 g H_2O.
Gefunden: C 83,51 H 11,47.

Durch wiederholtes Fraktionieren wurden aus dem Gesamtdestillate noch etliche bei gewöhnlichem Druck zwischen 160°—181° siedende Anteile herausgearbeitet, welche sich durch ihre Derivate sowie durch ihre physikalischen Eigenschaften als Terpene charakterisieren ließen.

Vermittels seines Nitrites wurde Phellandren, vermittels des Tetrabromids Limonen festgestellt.

Das nun noch übrig bleibende Öl, 30 g, zerlegte ich in folgende Fraktionen:

Fraktion:	Siedepunkt:	Druck:	Farbe:
I.	191°—216°	752 mm	schwach gelblich
II.	105°—130°	14 mm	gelblich
III.	130°—145°	20 mm	gelbgrün
IV.	145°—160°	18 mm	grün-blau
V.	160°—170°	18 mm	blaue Dämpfe.

Der blaue Anteil, der sich in vielen ätherischen Ölen, besonders im Kamillenöl, findet, wurde von Piesse[1]) „Azulen“ genannt.

Auch die grüne Farbe ist meist nur eine Mischfarbe aus gelb gefärbten Bestandteilen und den Azulen.

Bezüglich der chemischen Natur der blau gefärbten Anteile in Ölen gibt Semmler[2]) an, daß die Analysen

[1]) Semmler, äther. Öle I, 57—59 (1906).
[2]) Semmler, äther. Öle I, 59 (1906).

ungefähr auf $C_{10}H_{25}\cdot OH$ stimmende Zahlen ergeben; diese Angaben seien aber mit der größten Vorsicht aufzunehmen.

Die Analyse der Fraktion I ergab folgendes

Resultat:

0,1528 g Substanz: 0,4743 g CO_2, 0,1573 g H_2O.
Gefunden: C 84,66. H 11,52.

Analyse der Fraktion II:

0,2380 g Substanz: 0,7148 g CO_2, 0,2461 g H_2O.
$C_{15}H_{25}\cdot OH$.
Berechnet: C 81,10 H 11,70.
Gefunden: C 81,91 H 11,57.

Analyse der Fraktion III:

0,2027 g Substanz: 0,6247 g CO_2, 0,2113 g H_2O.
Gefunden: C 84,05 H 11,66.

Aus dem Sauerstoffgehalte der genannten Fraktionen muß auf die Gegenwart von Alkoholen geschlossen werden.

Acetylierung.

Zur Vorprüfung auf Alkohole führte ich Acetylierungen aus, indem das Öl mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat zwei Stunden lang am Rückflußkühler in gelindem Sieden erhalten wurde. Das erhaltene Produkt nahm ich mit Äther auf, wusch mit Wasser bis zur neutralen Reaktion und filtrierte nach dem Trocknen über frisch geglühtem Natriumsulfat.

Nach Abdunsten des Äthers wurde sodann das betreffende Acetylprodukt mit 10 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge eine Stunde lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht, um nach erfolgter Verseifung

durch Zurücktitrieren der überschüssigen Kalilauge mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure festzustellen, wieviel Acetylgruppen aufgenommen worden seien.

Die hierbei erhaltenen Acetylierungsprodukte waren stets flüssiger Natur.

Für Fraktion III ließen sich folgende Werte berechnen:

1,67 g der Fraktion wurden acetyliert und mit 10 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge verseift. Nach dem Verdünnen des Gemisches mit Wasser benötigte ich zum Zurücktitrieren der überschüssigen Kalilauge 7,88 ccm $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure.

$$10{,}00 \text{ ccm } \frac{n}{2} \text{ Kalilauge}$$

$$7{,}88 \text{ ccm } \frac{n}{2} \text{ Schwefelsäure.}$$

$$2{,}12 \text{ ccm } \frac{n}{2} \text{ Kalilauge}$$

waren demnach zur Verseifung verbraucht worden.

$$2{,}12 \text{ ccm } \frac{n}{2} \text{ Kalilauge}$$

$$= 0{,}059 \text{ g Kaliumhydroxyd.}$$

$$\frac{C_{10}H_{15}\cdot OH}{x} \quad \frac{KOH}{56}$$

$$\frac{152}{x} = \frac{56}{0{,}059}$$

$$x = \frac{152 \cdot 0{,}059}{56} = 0{,}1601.$$

0,059 g Kaliumhydroxyd entsprechen also 0,1601 g Alkohol.

$$1{,}67 : 100 = 0{,}1601 : y$$

$$y = \frac{16{,}01}{1{,}67} = 9{,}5\,\% \text{ Alkohol.}$$

Analyse der acetylierten Fraktion III:

0,1598 g Substanz: 0,4877 g CO_2, 0,1589 g H_2O.

Gefunden: C 83,23 H 11,13.

Vor dem Acetylieren: C 84,05 H 11,66.

Da durch die vorstehenden Versuche hydroxylhaltige Verbindungen, vermutlich Alkohole, festgestellt waren, wurde versucht, diese zu ermitteln. Zu diesem Zwecke behandelte ich die vereinigten sauerstoffhaltigen Fraktionen I—IV mit metallischem Natrium, zunächst bei gewöhnlicher Temperatur unter Absaugen des gebildeten Wasserstoffs bei schwachem Vakuum, dann bei 30°—100° im Glyzerinbade.

Das nicht angegriffene Öl wurde bei 15 mm Druck abdestilliert und ging zwischen 100°—150° über.

Nach dem Ausspülen des Kolbeninhaltes mit absolutem Äther und Entfernung überschüssigen Natriums wurde das entstandene Natriumalkoholat mit Wasser zersetzt. Aus der Ätherausschüttelung des bei der Wasserdampfdestillation erhaltenen Destillates erhielt ich eine wohlriechende, gelbe Flüssigkeit, die ich in 3 Fraktionen zerlegte.

Fraktion *α*.

Siedepunkt: 84°—119° bei 19 mm Druck.

Farbe: Wasserhell.

Geruch: Süßlich, an Mandarinen erinnernd.

Analyse:

0,2319 g Substanz: 0,6750 g CO_2, 0,2367 g H_2O.

1. $C_{10}H_{15} \cdot OH$.

Berechnet: C 79,1 H 10,4.

Gefunden: C 79,38 H 11,42.

2. $C_{10}H_{19}OH$.

Berechnet: C 80,0 H 11,1.

Fraktion β.

Siedepunkt: 116°—126° bei 19 mm Druck.
Farbe: Wasserhell.
Geruch: Süßlich aromatisch, terpineolartig.

Analyse:

0,1457 g Substanz: 0,4264 g CO_2, 0,1502 g H_2O.

$C_{10}H_{19}OH$.

Berechnet: C 80,0 H 11,1.
Gefunden: C 79,82 H 11,53.

Aus dieser Fraktion gelang es mir, ein Phenylurethan zu erhalten.

Nach Tessmer[1]) wurde die alkoholhaltige Flüssigkeit mit der genügenden Menge Phenylisocyanat in einem geeigneten Kölbchen mit Steigrohr auf vorgewärmtem Sandbade 3 Minuten lang zum Sieden erhitzt und unter Umschütteln noch kurze Zeit schwach erwärmt. Nach 2 Stunden war das Gemisch teilweise zu einem weißen Kristallbrei erstarrt, der abgesaugt und durch etwas über Natrium destilliertes Benzol von unangegriffenem Phenylisocyanat und öligen Verunreinigungen befreit wurde. Nach dem Verdunsten des Benzols erfolgte Nachwaschen mit kaltem Wasser. Das Rohprodukt schmolz bei 140°—143° und ließ sich aus warmem Essigätheralkohol umkristallisieren. Dabei konnten die am schwersten löslichen Kriställchen, welche aus dem bei dieser Reaktion fast stets entstehenden Diphenylharnstoff bestehen, leicht entfernt werden.

Durch mehrmaliges Reinigen erhielt ich schließlich spröde, weiße, wohlausgebildete Kristalle vom Schmelzpunkte 145°—146°.

[1]) Tessmer, Berichte 18, pag. 969.

Bemerkt sei, daß dies Phenylurethan, welches sich nach der Additionsgleichung:

$$R \cdot OH + O : C : N \cdot C_6H_5$$

$$= C\begin{matrix} \diagup O \cdot R \\ = O \\ \diagdown N < \begin{matrix} H \\ C_6H_5 \end{matrix} \end{matrix}$$

gebildet hatte, bei 145°—146° völlig klar schmilzt, falls man die Temperatur schnell steigert. Bei vorherigem, zu lange dauernden Erhitzen erfolgt Zersetzung und die Substanz bleibt undurchsichtig weit über 146° hinaus.

Zu einer Elementaranalyse reichte die vorhandene Substanzmenge nicht aus. Ebenso blieb die bloße Kenntnis vom Schmelzpunkte zwecklos.

Es kann deshalb — eventuell als Material für spätere Untersuchungen — nur die Tatsache festgestellt werden, daß im Meisterwurzöl ein Alkohol enthalten ist, dessen Phenylurethan bei 145°—146° schmilzt.

Ob dem Alkohole auf Grund der von mir durch die Elementaranalysen ermittelten Werte (Seite 39—40) die empirische Zusammensetzung $C_{10}H_{19} \cdot OH$ beigelegt werden kann, wird sich erst später entscheiden lassen, wenn diese Werte durch die Analyse des Phenylurethans eine Bestätigung finden.

Fraktion γ.

Siedepunkt: 136°—160° bei 20 mm Druck.

Farbe: Gelblich.

Geruch: Angenehm, süßlich aromatisch.

Analyse:

0,1857 g Substanz: 0,5602 g CO_2, 0,1891 g H_2O.

$C_{15}H_{25} \cdot OH$.

Berechnet: C 81,1 H 11,7.

Gefunden: C 82,27 H 11,39.

Bei den Versuchen, den bezw. die Alkohole zu identifizieren, wurden die geringen Mengen Substanz, welche zur Verfügung standen, aufgebraucht.

Versucht wurde z. B. auch die Bildung von phtalestersaurem Natrium aus Natriumalkoholat und Phtalsäureanhydrid in ätherischer Lösung nach der Methode von Tiemann[1]), welche zu keinem Resultate führte.

Ebensowenig gelang es, die Alkohole an Xanthogensäure zu binden.

Da die alkoholhaltigen Anteile des Öles nur gering waren, mußten weitere Versuche, die Alkohole zu charakterisieren, aufgegeben werden, zumal da noch etwas Material für die Untersuchung auf Sesquiterpene zurückbehalten werden sollte.

Weitere Aufarbeitung der hochsiedenden Fraktionen.

Die nach der Behandlung mit metallischem Natrium übergegangenen Ölanteile enthielten ihrem hohen Siedepunkte und ihrem hohen spezifischen Gewicht nach Sesquiterpene.

Wegen der bei dem öfteren Destillieren über Natrium entstehenden Verluste mußte darauf verzichtet werden, ein sauerstofffreies Destillat zu erhalten.

[1]) Tiemann, Berichte 29, pag. 901
Tiemann, Berichte 31, pag. 837.

Selbst nach dreimaliger Destillation über Phosphorsäureanhydrid ergab die Analyse noch einen Sauerstoffgehalt von 3,7 %.

Analyse:

0,2119 g Substanz: 0,6568 g CO_2, 0,2230 g H_2O.

Gefunden: C 84,53 H 11,77.

Das Öl wurde sodann in zwei Fraktionen zerlegt:

Fraktion a.

Siedepunkt: 110°—135° bei 20 mm Druck.

Farbe: Farblos. — Geruch: Fast geruchlos.

$$d_{18} = 0{,}9148$$
$$\alpha_D^{12} = +3{,}22^\circ$$
$$[\alpha]_D^{12} = +3{,}52^\circ.$$

Fraktion b.

Siedepunkt: 144°—155° bei 19 mm Druck.

Farbe: fast farblos. — Geruch: Eigenartig.

$$d_{18} = 0{,}9255$$
$$\alpha_D^{10} = +3{,}21^\circ$$
$$[\alpha]_D^{10} = +3{,}47^\circ.$$

Die optische Aktivität ist im Vergleich zu derjenigen der terpenhaltigen Fraktionen sehr gering.

Die spezifische Drehung der letzten Fraktion der Terpene war + 73,43°, während die der darauffolgenden sesquiterpenartigen Fraktion nur + 3,52° beträgt.

Farbreaktionen:

1 Tropfen von a, in 10 ccm Eisessig gelöst, rief bei Zusatz von 3 Tropfen Schwefelsäure eine rötlichgelbe Färbung in dem Gemisch hervor, während bei gleichem Verfahren mit 1 Tropfen von b eine lebhafte weinrote Färbung erzielt wurde.

Derivate aus den sesquiterpenhaltigen Fraktionen.

Einwirkung von Chlorwasserstoff.

Die Einleitung trockenen Salzsäuregases in die mit absolutem Äther verdünnten und durch eine Kältemischung gut gekühlten Fraktionen a und b bewirkte zunächst eine tiefschwarze Färbung der Flüssigkeiten. In den lose verschlossenen Kölbchen schieden sich beim langsamen Verdunsten des Äthers nach wochenlangem Stehen im Eisschrank in geringer Menge glasartige, spröde Kristalle aus, die mit eiskaltem Methylalkohol von den anhaftenden öligen Verunreinigungen befreit werden konnten. Der Schmelzpunkt der Kristalle lag bei 156° (unscharf).

In der höher siedenden Fraktion b vollzog sich die Kristallbildung etwas reichlicher und schneller als in der Fraktion a.

Aus den zähflüssigen, grünschwarzen, öligen Mutterlaugen ließ sich durch Aufnahmen mit Alkoholäther, Entfärben mittels absolut reiner Tierkohle und Umkristallisieren aus Alkohol noch eine weitere kleine Ausbeute an Kristallen gewinnen. Der schließlich auf 157°—157,5° festgestellte Schmelzpunkt war durch weiteres Umkristallisieren nicht mehr zu erhöhen.

Die gut ausgebildeten, weißen Kristalle waren im Gegensatz zu anderen Chlorhydraten ziemlich beständig.

Analyse:

Bei einer nach Carius ausgeführten Chlorbestimmung lieferten

0,0502 g Hydrochlorid 0,0476 g AgCl.

$C_{15}H_{24} \cdot 2HCl$ (277,16).

Berechnet: Cl 25,58.

Gefunden: Cl 23,45.

Obige Zahlen zeigen zwischen dem berechneten und gefundenen Werte eine Differenz, die aber durch die geringe Menge der in Arbeit genommenen reinen Substanz erklärlich wird.

Das gefundene Salzsäureanlagerungsprodukt ist als das

Dichlorhydrat eines Sesquiterpens

aufzufassen.

Für ein Dichlorhydrat in dieser Reihe ist der Schmelzpunkt von 157°—157,5° allerdings außerordentlich hoch und wird nach den Literaturangaben[1]) nur noch von dem zwischen 168°—169° liegenden Schmelzpunkte des Zingiberendichlorhydrates übertroffen.

Ein Nitrosochlorid

vom Schmelzpunkte 98°—100° wurde in äußerst geringer Menge aus der Fraktion a erhalten.

Die Darstellung des Nitrolbenzylamins zwecks Charakterisierung mußte wegen Substanzmangels aufgegeben werden.

Ergebnisse der Arbeit.

1. Das Rhizom von Imperatoria ostruthium Linné (Peucedanum ostruthium Koch) enthält etwa 1 % ätherisches Öl, das sogenannte Meisterwurzöl.

2. Die Behauptung Wagners, das Meisterwurzöl enthalte den Aldehyd der Angelikasäure, konnte nicht bestätigt werden.

3. Das Meisterwurzöl besteht im wesentlichen aus einem Gemisch von freien Säuren, Alkoholen, Estern,

[1]) Semmler, äther. Öle, Bd. II, pag. 598 (1906).
Schreiner u. Kremers, pharm. Arch. 4 [1901], pag. 63.
Centralblatt 1901, II, pag. 1226.

Terpenen und Sesquiterpenen, von denen besonders die Terpene weitaus überwiegen. Ihre Menge beträgt etwa 95% des Gesamtöles.

4. Von freien Säuren wurde Palmitinsäure gefunden.

5. In veresterter Form sind die folgenden Säuren beobachtet worden:

Essigsäure,
Ameisensäure (vielleicht erst gebildet bei der Verarbeitung des Öles),
Isobuttersäure,
Isovaleriansäure und
β, β-Dimethylakrylsäure.

6. An Terpenen enthält das Öl:

Pinen,
Dipenten,
Rechtslimonen,
Rechtsphellandren,

letztere beiden in vorwiegender Menge. Ob das Dipenten erst aus dem Limonen bezw. Pinen gebildet wurde, muß unentschieden bleiben.

7. Von dem Sesquiterpen konnte ein gut kristallisierendes, bei 157°—157,5° schmelzendes Dihydrochlorid gebildet werden.

8. Das Meisterwurzöl enthält einen Alkohol von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $C_{10}H_{19}OH$.

Ein aus dem Alkohole gebildetes Phenylurethan schmilzt bei 145°—146°.

Eine Analyse desselben konnte wegen Substanzmangels nicht ausgeführt werden. Es bleibt daher weiteren Forschungen vorbehalten, den Alkohol des Meisterwurzöles zu charakterisieren.

Vorstehende Arbeit wurde im pharmazeutischen Institute der Universität Berlin ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. H. Thoms, meinem hochverehrten Lehrer, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, erlaube ich mir für seine liebenswürdige Unterstützung und das mir gegenüber bewiesene Interesse an dieser Stelle meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Fritz Lange, evangel. Konfession, sächsischer Staatsangehörigkeit, bin geboren am 4. Mai 1880 zu Domslau, Kr. Breslau, als Sohn des Apothekenbesitzers Friedrich Lange und seiner Ehefrau Emma geb. Grieshammer. Nachdem ich Ostern 1898 am kgl. Gymnasium zu Plauen i. Vogtl. die Reifeprüfung abgelegt hatte, studierte ich Bergwissenschaft an der kgl. Bergakademie Freiberg i. Sa. und leistete meine militärische Dienstzeit ab. Infolge geschäftlicher Interessen wechselte ich 1900 den Beruf und widmete mich der Pharmazie. Nach bestandener Gehilfenprüfung war ich in Apotheken des In- und Auslandes tätig. Von Michaelis 1904 bis Michaelis 1906 studierte ich in Berlin, wo ich im November 1906 die pharmazeutische Staatsprüfung bestand. Nach $1^1/_2$jähriger Tätigkeit als Apotheker ließ ich mich zum zweiten Male an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin immatrikulieren und arbeitete 4 Semester im pharmazeutischen Institute der Universität Berlin bei Herrn Prof. Dr. H. Thoms, unter dessen Leitung ich meine Promotionsarbeit fertig stellte. Im Oktober 1910 legte ich die Vorprüfung für Nahrungsmittelchemiker in Berlin ab und bestand am 15. Dezember 1910 an der Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen die Promotionsprüfung.

Während meiner Studienjahre habe ich die Vorlesungen folgender Herren Professoren und Dozenten gehört: Erhard, Papperitz, Treptow, Uhlig, Weißbach, Clemens Winkler (Freiberg) und Busse, Dessoir, Drude, Engler, Gilg, Lenz, Mannich, Thoms, Traube, Volkens (Berlin).